

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-134335

(43)Date of publication of application : 21.06.1986

(51)Int.Cl.

C07C 43/11  
C07C 41/03  
C08G 65/10  
// B01J 23/02  
C07B 41/04

(21)Application number : 59-257152

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.12.1984

(72)Inventor : NAKAYAMA MITSUMASA  
SATO TERUYUKI

## (54) PRODUCTION OF ALKYLENE OXIDE ADDUCT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound without using a cocatalyst nor particular apparatus, suppressing the production of by-products, effectively, by adding an alkylene oxide to a compound containing active hydrogen atom using a catalyst prepared by removing water-insoluble component from barium hydroxide, etc.

CONSTITUTION: The objective compound can be prepared by reacting a compound containing active hydrogen atom (e.g. water, alcohol, carboxylic acid, phenol, etc.) with an alkylene oxide in the presence of a catalyst consisting of barium hydroxide and/or strontium hydroxide subjected to the removal of water-insoluble components. The barium hydroxide, etc., free from water-insoluble components and used as the above catalyst is produced by dissolving a hydroxide [e.g. Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, etc.] in water which is boiled and/or aerated with inert gas in advance, at 0W100°C, preferably 50W95°C at a rate of ≥1g per 100g of the aqueous solution and optionally precipitating the hydroxide from the solution.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

DERWENT-ACC-NO: 1986-201683

DERWENT-WEEK: 198631

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Alkylene oxide adduct prepn. - comprises reacting cpd.  
with active hydrogen, with alkylene oxide using catalyst  
comprising barium hydroxide and/or strontium hydroxide

PATENT-ASSIGNEE: SANYO CHEM IND LTD [SANN]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0257152 (December 4, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 61134335 A	June 21, 1986	N/A	006	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 61134335A	N/A	1984JP-0257152	December 4, 1984

INT-CL (IPC): B01J023/02, C07B041/04, C07C041/03, C07C043/11,  
C08G065/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61134335A

BASIC-ABSTRACT:

Prepn. comprises reacting (A) a cpd. contg. an active hydrogen atom with an  
alkylene oxide in the presence of a catalyst comprising Ba hydroxide and/or Sr  
hydroxide in which matter insoluble in water is removed.

Specifically cpd. (A) is e.g. water, alcohol such as methanol, decyl alcohol,  
lauryl alcohol, stearyl alcohol, allyl alcohol, oleyl alcohol, oxosynthesis  
alcohol, cyclohexanol, benzyl alcohol, ethylene glycol, propylene glycol,  
glycerin, trimethylolpropane, pentaerythritol or sorbitol, carboxylic acid such  
as acetic acid, stearic acid, acrylic acid, oleic acid, benzoic acid, malonic  
acid, maleic acid or terephthalic acid, phenol such as phenol, cresol,  
nonylphenol, hydroquinone, pyrogallol or bisphenol A, thiol such as methyl  
mercaptan or lauryl mercaptan, amide such as formamide, decylamide, benzamide  
or phthalamide, amine such as t.-butylamine, laurylamine, ethylenediamine,  
diethylenediamine, aniline or N-methylaniline, polyether. The alkylene oxide  
is e.g. ethylene oxide, 1,2-butylene oxide, epichlorohydrin, styrene oxide,  
phenyl glycidyl ether.

ADVANTAGE - Process shortens the induction period without an accelerator and  
gives the adduct with a narrow mol. wt. distribution.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: ALKYLENE OXIDE ADDUCT PREPARATION COMPRISE REACT COMPOUND ACTIVE  
HYDROGEN ALKYLENE OXIDE CATALYST COMPRISE BARIUM HYDROXIDE  
STRONTIUM HYDROXIDE

DERWENT-CLASS: A25 E19

CPI-CODES: A02-A07; A05-H01; A10-E01; E10-A07; E10-B01D; E10-B03A; E10-B03B;  
E10-D03; E10-E04; N01-B;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

G010 G011 G012 G013 G014 G019 G030 G100 G111 G563

AN 1987:17888 HCAPLUS  
 DN 106:17888  
 ED Entered STN: 24 Jan 1987  
 TI Alkylene oxide adducts  
 IN Nakayama, Mitsumasa; Sato, Teruyuki  
 PA Sanyo Chemical Industries Ltd., Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C07C043-11  
 ICS C07C041-03; C08G065-10  
 ICA B01J023-02; C07B041-04  
 CC 23-9 (Aliphatic Compounds)  
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 61134335	A	19860621	JP 1984-257152	19841204 <--
PRAI	JP 1984-257152		19841204		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 61134335	ICM	C07C043-11
	ICS	C07C041-03; C08G065-10
	ICA	B01J023-02; C07B041-04
	IPCI	C07C0043-11 [ICM,4]; C07C0043-00 [ICM,4,C*]; C07C0041-03 [ICS,4]; C07C0041-00 [ICS,4,C*]; C08G0065-10 [ICS,4]; C08G0065-00 [ICS,4,C*]; B01J0023-02 [ICA,4]; C07B0041-04 [ICA,4]; C07B0041-00 [ICA,4,C*]
	IPCR	C07C0041-03 [I,A]; B01J0023-00 [I,C*]; B01J0023-00 [I,A]; B01J0023-02 [I,C*]; B01J0023-02 [I,A]; C07B0031-00 [I,C*]; C07B0031-00 [I,A]; C07B0041-00 [I,C*]; C07B0041-04 [I,A]; C07B0061-00 [I,C*]; C07B0061-00 [I,A]; C07C0041-00 [I,C*]; C07C0041-00 [I,A]; C07C0043-00 [I,C*]; C07C0043-11 [I,A]; C07C0067-00 [I,C*]; C07C0067-00 [I,A]; C08G0065-00 [I,C*]; C08G0065-10 [I,A]

AB The title adducts were prepared by reaction of active H-containing compds. with alkylene oxides in the presence of Ba(OH)<sub>2</sub> and/or Sr(OH)<sub>2</sub> free of water-insol. substances. Thus, heating lauryl alc. 186, Ba(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O (prepared by recrystg. a com. material) 3.15, and ethylene oxide (I) 138 g at 160 ± 5° for 90 min under N gave 320 g product containing 16.0% unchanged alc. and balance adducts with 1-9 (average 3.1) mol I. This reaction started immediately upon addition of I, whereas the reaction without I showed a 50-min induction period and required 210 min for completion.

ST alkylene oxide adduct barium hydroxide; strontium hydroxide alkylene oxide adduct; ethylene oxide lauryl alc adduct; polypropylene glycol ethylene oxide adduct

IT Addition reaction catalysts  
 (barium or strontium hydroxide, for alkylene oxides with active hydrogen-containing compds.)

IT Addition reaction  
 (of alkylene oxides with active hydrogen-containing compds.)

IT 17194-00-2 18480-07-4  
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)  
 (catalyst, for addition reaction of alkylene oxide and active hydrogen-containing compds.)

IT 75-21-8DP, adducts, preparation  
 RL: PREP (Preparation)  
 (preparation of, catalysts for)

IT 75-21-8, Ethylene oxide, reactions  
 RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-134335

⑪ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和61年(1986)6月21日
C 07 C 43/11		7419-4H	
		7419-4H	
C 08 G 65/10		8319-4J	
// B 01 J 23/02		7059-4G	
C 07 B 41/04		7457-4H	審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 アルキレンオキサイド付加物の製造法

⑮ 特 願 昭59-257152

⑯ 出 願 昭59(1984)12月4日

⑰ 発 明 者	中 山	光 正	京都市東山区今熊野南谷町4-18
⑱ 発 明 者	佐 藤	輝 行	八幡市八幡吉野垣内5の1
⑲ 出 願 人	三洋化成工業株式会社		京都市東山区一橋野本町11番地の1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

アルキレンオキサイド付加物の製造法

## 2. 特許請求の範囲

1. 水に不溶な物質を除去した水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウムからなる触媒(a)の存在下に、活性水素原子含有化合物とアルキレンオキサイドを反応させることを特徴とするアルキレンオキサイド付加物の製造法。

2. 活性水素原子含有化合物とアルキレンオキサイドの反応を、活性水素原子含有化合物のアルキレンオキサイド付加物(b)の存在下に行う特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. (b)が水に不溶な物質を除去した水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウムからなる触媒(a)の存在下に活性水素原子含有化合物とアルキレンオキサイドを反応させたものである特許請求の範囲第2項記載の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はアルキレンオキサイド付加物の製造法に関する。

(従来の技術)

従来、活性水素原子含有化合物にアルキレンオキサイドを付加させるに際して、水酸化バリウム触媒及び水酸化ストロンチウム触媒は、アルカリ金属水酸化物触媒に比較し、分子量分布の狭い付加物を与えるが、反応開始までの誘導期間が長いことが知られている。

この様な問題点を改良するため、水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウム含有触媒に対して、促進剤(フェノール類、有機酸等)を添加することが知られている(たとえば、欧州特許第33760号及び同46947号)。しかしこの方法は誘導期間の改良が十分でなく、又目的とするアルキレンオキサイド付加物の中に促進剤及び／又は促進剤のアルキレンオキサイド付加物を有し、その除去が困難である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、誘導期間が短くかつ促進剤の添加を必要としない、水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウム触媒を用いたアルキレンオキサイド付加物の製造法を見い出すべく検討した結果、本発明に到達した。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、水に不溶な物質を除去した水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウムからなる触媒の存在下に活性水素原子含有化合物とアルキレンオキサイドを反応させることを特徴とするアルキレンオキサイド付加物の製造法である。

本発明において触媒として用いる水に不溶な物質を除去した水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウム（以下、水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウムを単に水酸化物と、また水に不溶な物質を除去した水酸化物を単に精製水酸化物と略記する）は、水酸化物が溶解した水溶液（以下単に水酸化物水溶液と略記す

る）を水に溶解させること及び／又は（ロ）バリウム及び／又はストロンチウムの単体金属、酸化物、水素化物（たとえば、Ba、Sr、BaOおよびSrO）の少なくとも1種を水と反応させることで得られる。これらの水酸化物水溶液を得る方法のうちで好ましいのは（イ）の方法である。

物水溶液の濃度は、選ばれた温度に於ける水酸化物の飽和水溶液濃度内で自由に選ぶことが出来るが、10.0g水溶液当り1g以上溶解させるのが好ましい。水酸化物水溶液から、精製水酸化物水溶液とする方法としては、上記水溶液を濾過、又は遠心分離する方法が使用出来る。濾過としては加圧濾過、常圧濾過及び減圧濾過があげられる。これらの除去法のうち加圧濾過が好ましい。

必要により精製水酸化物水溶液から精製水酸化物の結晶を析出させてもよい。析出させる方法としては（A）温度により精製水酸化物の水に対する溶解度が変化することを利用する方法。（B）水を揮発させる方法および（C）に相溶し、かつ水と比較して精製水酸化物についての溶解度が低い溶媒（ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、アルコール類（メタノール、エタノールなど）、テトラヒドフラン、ジオキサンなど）を加える方法があげられる。これらの方法のうち好ましい方法は（A）の方法である。

る）を作成し、この水酸化物水溶液を、精製水酸化物が溶解した水溶液（以下単に精製水酸化物水溶液と略記する）とし、必要に応じ精製水酸化物を析出させることにより得ることが出来る。

水はあらかじめ沸騰させ及び／又は不活性ガス（窒素、希ガスなど）を水中に通じておくのが好ましい。水酸化物水溶液を作成する温度は0～100℃の間で自由に選ぶことが出来るが50～95℃の間が好ましい。作成する水酸化

析出した精製水酸化物の結晶は水から分離し、乾燥させることもできる。乾燥は減圧下、加熱して行うのが好ましい（たとえば1～10mmHgで40～60℃、3～8時間）。

かくして得られた精製水酸化物は、通常、その水溶液に白濁物が生ぜず、無色透明である。また、20℃における水への溶解度は水溶液100g当り精製水酸化物の無水物換算にて、通常、水酸化バリウムの場合3.7g以上であり、また水酸化ストロンチウムの場合0.80g以上である。精製水酸化物は空気と接触させずに（窒素シール中又は真空パック中など）保存するのが好ましい。

本発明において使用されるアルキレンオキサイドとしては、炭素原子数2以上のアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド（以下EOと略記する）、1,2-プロピレンオキサイド（以下POと略記する）、1,2-ブチレンオキサイドなど）、ハロゲン含有基、芳香族炭化水素基、エーテル含有基などの置換基で置換されたアル

—214—

キレンオキサイド(エピクロルヒドリン、ステレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテルなど)およびこれらの二種以上があげられる。これらのうち、好ましくはEO及びPOである。

本発明で使用される活性水素原子含有化合物としては水酸基、カルボキシル基、チオール基、及びアミノ基を少なくとも1個有する化合物があげられる。具体的な例としては、水、アルコール類、カルボン酸類、フェノール類、チオール類、アミド類、及びアミン類があげられる。アルコール類には、1価および多価のアルコールが包含される。1価アルコールとしては炭素原子数1~30の直鎖又は側鎖を有する飽和又は不飽和アルコール(メチルー、エチルー、プロピルー、デシルー、ラウリルー、ミリスチルー、セチルー、ステアリルー、アリルー、オレイルーアルコールなど)、合成アルコール(チーグラ法アルコール、オキシ法アルコールなど)、脂環式アルコール(シクロヘキサノールなど)、芳香族アルコール(ベンジルアルコールなど)

ロガロール、ビスフェノールAなど)などがあげられる。チオール類としては、炭素原子数1~30のものたとえばメチルメルカブタン、ラウリルメルカブタンなどがあげられる。アミド類としては、炭素原子数1~30の第1、第2及び第3アミドで、脂肪族アミド(ホルムアミド、デシルアミドなど)、芳香族アミド(ベンズアミド、フタルイミドなど)などがあげられる。アミン類としては、炭素原子数1~30の第1、第2、第3アミンであって、脂肪族アミン(tert-ブチルアミン、ラウリルアミン、エチレンジアミン及び縮合アミン(ジエチレントリアミンなど)など)、芳香族アミン(アニリン、N-メチルアニリンなど)などがあげられる。

活性水素原子含有化合物としてポリエーテルも使用できる。ポリエーテルとしては水酸基含有ポリエーテル、たとえば上記水、アルコール類、カルボン酸類、フェノール類、チオール類や特開昭54-101899号、同122396号公報記

などがあげられる。

多価アルコールとしては、炭素原子数2~30のアルキレングリコール(エチレングリコール、プロピレングリコールなど)、炭素原子数3~30の3価~6価又はそれ以上の多価アルコール(グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)などがあげられる。カルボン酸としてはモノカルボン酸、たとえば炭素原子数1~30の飽和脂肪族モノカルボン酸(酢酸、ステアリン酸など)、炭素原子数2~30の不飽和脂肪族モノカルボン酸(アクリル酸、オレイン酸など)、芳香族モノカルボン酸(安息香酸など)、及び、ポリカルボン酸(マロン酸、マレイン酸、テレフタル酸など)があげられる。

フェノール類としては1価のフェノール(フェノール、アルキルフェノール(炭素数1~18のアルキル基を1または複数個有するフェノールたとえばクレゾール、ノニルフェノールなど)、多価フェノール(ハイドロキノン、ピ

ロンのアミン類、など)のような活性水素原子含有化合物に前述のようなアルキレンオキサイド(好ましくはEO及びPO)を付加して得られる構造のものがあげられる。代表例をあげるなら、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのEO付加物、PO付加物、EO/PO共付加物(ランダム及び/又はブロック)があげられる。活性水素原子含有化合物の詳細については特願昭59-53264号及び同一118915号各明細書に記載されており、これらを使用できる。

アルキレンオキサイドを付加させるにあたり精製水酸化物の量は、各々の無水物に換算して、活性水素原子含有化合物の重量に基づいて、通常0.001~40%、好ましくは0.05~5%である。精製水酸化物は水溶液の状態のもの、水から分離した結晶のもの何れも触媒として使用できる。触媒は予め、活性水素原子含有化合物、溶媒、分散媒のいずれか少なくとも1つに溶解又は分散させてもよい。触媒の投入は一括投入、

分割投入のいずれでも良い。触媒投入後は、脱水を行うのが好ましい。アルキレンオキサイドを付加させるにあたり溶媒は特に使用する必要はないが、実質的に不活性な溶媒又は分散媒〔炭化水素化合物（ヘキサン、トルエンなど）、ジオキサンなど〕を用いることもできる。

また反応は、活性水素原子含有化合物のアルキレンオキサイド付加物(b)の存在下に行うこともできる。このアルキレンオキサイド付加物(b)としては、水酸化物を用いて製造したもの、特に本発明により得られるアルキレンオキサイド付加物（水に不溶な物質を除去した水酸化バリウム及び／又は水酸化ストロンチウムからなる触媒(a)の存在下に活性水素原子含有化合物を反応させることにより得られる付加物）が好ましい。その量は活性水素原子含有化合物、及び(b)の合計重量に基づき通常0.1～50%、好ましくは1～10%である。(b)を加えることにより未反応活性水素原子含有化合物の量を減少させることができる。また誘導期間を更に

短くすることができる。

付加方法はアルキレンオキサイド単独でも、併用（ランダム、ブロック（チップ、バランス））でもよい。反応温度は通常50～220℃、好ましくは100～200℃である。反応圧力は通常-1～10気圧G、好ましくは0～5気圧Gである。主成アルキレンオキサイド付加物の分子量は従来のアルカリ金属水酸化物触媒によるものと同程度（活性水素1原子当りの分子量が50～10000、又は活性水素1原子当りのアルキレンオキサイド付加モル数が1モル～250モル）である。

以下製造例及び実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 製造例1

市販の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  40gを沸騰している水約100gに溶解させた。この時、この溶液は白濁していた。この溶液を加圧式濾過器にて濾過した。この濾液は無色透明であった。この濾

液を密閉下で室温まで放冷し、析出した結晶を窒素雰囲気下で濾別した。ここで得られた濾液を触媒(A)とした。この濾液100g中には、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 換算で3.2g含まれていた。

更に濾別された結晶を窒素雰囲気下で50℃に加熱しながら5時間かけて2mmHgで乾燥した。結晶の収量は30.3gであった。この結晶を触媒(B)とした。

#### 製造例2

市販の $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  30gを沸騰している水約200gに溶解させた。この時、この溶液は白濁していた。この溶液から加圧式濾過器を用いて不溶解分を除いた。濾液は無色透明であった。この濾液を密閉下に室温まで放冷し、析出した結晶を窒素雰囲気下で濾別した。更にこの結晶を窒素雰囲気下で、50℃に加熱しながら5時間かけて2mmHgで乾燥した。結晶の収量は17.3gであった。この結晶を触媒(C)とした。

#### 実施例1

ラウリルアルコール186gと触媒(B)3.15gを加圧反応槽に仕込んだ。槽内を窒素置換した後、攪拌下に $160 \pm 5^\circ\text{C}$ に保ちながらEO138gを90分かけて反応させた。反応が誘導期間なく直ちに開始されたことを反応槽の圧力の低下により確認した。反応終了後、反応槽を冷却し生成物320gを得た〔この生成物を(D)とする〕。生成物は酸により中和してpHを7とした。次いで濾過助剤を用い濾過を行った。ラウリルアルコールのEO付加物の分布は生成物をトリメチルシリル誘導体としてからガスクロマトグラフィーにより分析した。この結果を表-1に示した。又、ジオキサン等の副生物は検出されなかった。

#### 比較例1

触媒(B)の代わりに水に不溶な物質を除去することなく市販の $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ を3.15gを用いた以外は実施例1と同じ操作を行った。EO投入直後約50分間は、反応槽の圧力低下

が起こらなかった。EO 138gを全て反応させるのに要した時間は合計210分であった。

#### 実施例2

ラウリルアルコール186gと実施例1で作成した生成物(D)9.8gを混合し、更に触媒(C)2.65gを加圧反応槽に仕込んだ。槽内を窒素置換した後、攪拌下に170±5℃に保ちながらEO134gを210分かけて投入した。反応が誘導期間なく直ちに開始されたことを反応槽の圧力の低下から確認した。反応終了後、冷却し実施例1と同様の手順で中和・伊過し、実施例1と同様にガスクロマトグラフィーによる分析を行った。この結果を表1に示した。又、ジオキサン等の副生物は検出されなかった。

#### 比較例2

触媒(B)3.15gの代わりに市販の水酸化カリウム0.32gを用いた以外は実施例1と同じ操作を行った。EOは誘導期間なくすみやかに消費されたことを反応槽の圧力の低下により確認した。EO134gを90分かけて投入した。

表 1

触 媒		実施例1	実施例2	比較例2
水酸化バリウム		水酸化ストロンチウム	水酸化カリウム	
平均EO付加モル数		3.1	3.0	3.0
エチレンオキサイド付加物のガスクロマト面積比(%)	未反応アルコール	16.0	13.9	18.5
	E <sub>1</sub> a	12.1	11.1	14.3
	E <sub>2</sub>	16.1	15.5	15.3
	E <sub>3</sub>	17.1	17.9	13.7
	E <sub>4</sub>	15.5	16.5	11.0
	E <sub>5</sub>	11.2	12.2	8.4
	E <sub>6</sub>	6.6	7.4	6.1
	E <sub>7</sub>	3.6	3.7	4.5
	E <sub>8</sub>	1.2	1.5	3.8
	E <sub>9</sub>	0.3	0.4	2.3
	E <sub>10</sub>	—	—	1.2
	E <sub>11</sub>	—	—	0.7
	E <sub>12</sub>	—	—	—

a : E<sub>1</sub>はアルコールへのEO1モル付加物であり、

E<sub>2</sub>は同EO2モル付加物である。以下同様

反応終了後実施例1と同様の手順で中和、伊過し、ガスクロマトグラフィーによる分析を行った。この結果を表-1に示した。

#### 比較例3

市販のSr(OH)<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O 19.44gとフェノール20.61gを100mlの丸底フラスコに入れた後攪拌下、内容物を150℃まで上昇させた。フラスコ内を減圧下に1時間保った後冷却し、固型物20.51gを得た。この固型物0.92gとラウリルアルコール200gを加圧反応槽に仕込んだ。槽内を窒素置換した後、攪拌下に175±5℃に保ちながらEOを導入した。EOを導入開始後120分間は反応槽内の圧力低下が見られず、反応槽内を190±5℃に上昇させた。反応槽の温度が190±5℃に達してから約45分後に反応槽の圧力低下が観察された。合計460分かかってEO142gを導入した。反応終了後、実施例1と同様の手順で中和、伊過を行った。

#### 実施例3

ポリプロピレングリコール(数平均分子量1000)100gと触媒(a)30.9gを加圧反応槽に仕込んだ。槽内を窒素置換した後、槽内の脱水工程を行った。槽内を130±5℃に保ちながらEO100gを7時間かけて投入した。反応が誘導期間なくすみやかに開始されたことを反応槽の圧力の低下により確認した。反応終了後、伊過助剤を用いて伊過し、付加物186gを得た。この付加物の水酸基価は55.8であった。

#### [発明の効果]

本発明の製造法は誘導期間の短いアルキレンオキサイド付加物を製造できるという効果がある。また助触媒は使わないので、除去の困難さがない。また従来のアルカリ金属水酸化物(NaOH、KOHなど)に比べ、分子量分布の狭いアルキレンオキサイド付加物が得られる。特にアルコールへのエチレンオキサイド低モル付加



物の製造に於て希望しない未反応アルコール、及び、希望しないエチレンオキシドの高モルアルコール付加物の量が低く抑えられる。

また従来酸性触媒( $\text{BF}_3$ 、 $\text{SnCl}_4$ など)により、分子量分布の狭い付加物を得ることができるが、副生物としてジオキサンや環状ポリエーテルが生成するという問題点、及び特別な耐酸設備を用いる必要があるという問題点を有しているが、本発明はこれらの問題点を有していない。

特許出願人 三洋化成工業株式会社

